

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## Crystal layer prodn. from sodium silicate - by introducing to a heating zone to convert to crystal having high ion exchange ability, used for mass prodn. of synthetic soap builder

Patent Number : JP04238809

International patents classification : C01B-033/32

**• Abstract :**

JP04238809 A Sodium silicate with SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O mol. ratio of 1.9-3.2 is directly introduced into a heating zone kept at the crystallisation temp. region (pref. 680-830 deg.C). It is converted to a crystal having high ion exchanging ability.

The crystallisation of the sodium silicate soln. is pref. carried out using a rotary kiln provided with a scraper.

USE/ADVANTAGE - The method is useful for mass prodn. of the material of synthetic soap builder. Mainly delta-type crystal layer form sodium silicate having excellent ion exchange ability can be produced in good yield.

In an example, commercial sodium silicate No.1 (Na<sub>2</sub>O; 15.8 wt.%, SiO<sub>2</sub>; 32.3 wt.% SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O mole ratio; 2.18) (204 kg) was added to liq. NaOH (NaOH; 48.7 wt.%) (7.4 kg). It was stirred well and sodium silicate soln. with a mol. ratio of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O of 2.0 was prep'd. The soln. was introduced to heating zone of a rotary kiln having a scraper. It was burned and ground. The prod. had a Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O crystal structure of delta-type mixed with a little alpha-type. Its ion exchange ability was 126 mg CaO/g. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : JP04238809 A 19920826 DW1992-41 C01B-

033/32 4p \* AP: 1991JP-0013739 19910110

Priority n° : 1991JP-0013739 19910110

Covered countries : 1

Publications count : 1

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (NIPC) NIPPON CHEM IND CO LTD

**• Accession codes :**

Accession N° : 1992-335303 [41]

Sec. Acc. n° CPI : C1992-149004

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: D11-B03 E31-P05C

Derwent Classes : D25 E34

Compound Numbers : R01543-P

**• Update codes :**

Basic update code : 1992-41

特開平4-238809

(43)公開日 平成4年(1992)8月26日

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 33/32識別記号  
6750-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21)出願番号

特願平3-13739

(22)出願日

平成3年(1991)1月10日

(71)出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

(72)発明者 奥水 仁

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化  
学工業株式会社研究開発本部内

(72)発明者 馬場 英明

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化  
学工業株式会社研究開発本部内

(72)発明者 半田 栄一

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化  
学工業株式会社研究開発本部内

(74)代理人 弁理士 高畠 正也

最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 結晶性層状珪酸ナトリウムの製造方法

## (57)【要約】

【構成】  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  モル比が1.9~3.2の珪酸ナトリウム溶液を、結晶化温度域に保持された加熱ゾーン中に直接導入して高イオン交換能の結晶に転化させる。結晶化温度域は680~830℃とし、加熱処理をスケレーパーを付設したロタリーキルンでおこなうことが好ましい。

【効果】 単純なプロセスで優れたイオン交換機能を示すδ型主体の結晶性層状珪酸ナトリウムを生産性よく製造することができる。無機イオン交換体、とくに合成洗剤用ビルダーの素材量産手段として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  モル比が 1.9~3.2 の珪酸ナトリウム溶液を結晶化温度域に保持された加熱ゾーン中に直接導入して高イオン交換能の結晶に転化することを特徴とする結晶性層状珪酸ナトリウムの製造方法。

【請求項2】 結晶化温度域が 680~830 ℃の範囲にある請求項1記載の結晶性層状珪酸ナトリウムの製造方法。

【請求項3】 硅酸ナトリウム溶液の結晶化を、スクレーパーを付設したロータリーキルンを用いておこなう請求項1又は2記載の結晶性層状珪酸ナトリウムの製造方法。 10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、イオン交換能が高い結晶性層状組織の珪酸ナトリウムを工業的に製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 結晶性層状珪酸ナトリウム、とくに固体ジ珪酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )はカチオン交換性を有しているため、ゼオライトAと同様に硬水軟化剤として利用できることが知られている。この固体ジ珪酸ナトリウムは古くから工業上古くから、これは一例として  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  のモル比が 2 近辺の水ガラスを加熱脱水し、得られた脱水物または同組成のガラスを 600~900 ℃の温度域で焼成して結晶化させる技術が代表的な方法となっている。

【0003】 上記のプロセスを発展させたジ珪酸ナトリウムの工業的製造技術として、含水無定形の珪酸ナトリウムを加熱脱水し、脱水された反応混合物に種結晶として製品化された結晶性ジ珪酸ナトリウムの一部を還流して脱水および加熱焼成する方法(特開昭60-239320号公報)、前記の結晶性ジ珪酸ナトリウムの一部還流を移動固体層を有する 500~800 ℃の加熱帯域でおこなう方法(特開昭63-31071号公報)が提案されている。

【0004】 このうち、前者の方法は結晶性の良好なジ珪酸ナトリウムを得ることはできるが、連続生産する際に脱水と結晶化の2工程が必要となるうえ、製品の一部還流工程の導入によって熱効率および生産性が悪くなる。また、後者の方法は含水無定形珪酸ナトリウム溶液を噴霧乾燥することにより加熱時にキルン内壁に結晶化したり発泡する現象を制御しようとするものであるが、同様に熱効率および生産性の面からは問題点が多い。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、熱効率および生産性を低下させることなしに結晶性層状珪酸ナトリウムを効率的に得るための製造技術について研究を重ねた結果、珪酸ナトリウム溶液を加熱帯に導入して直接結晶化させると高イオン交換能の結晶性ジ珪酸ナトリ

ウムが生成される事実を実証した。

【0006】 本発明はこの知見に基づいて開発されたもので、高いイオン交換能を有する結晶性層状珪酸ナトリウムを工業的に製造する方法の提供を目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するための本発明による結晶性層状珪酸ナトリウムの製造方法は、 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  モル比が 1.9~3.2 の珪酸ナトリウム溶液を結晶化温度域に保持された加熱ゾーン中に直接導入して高イオン交換能の結晶に転化することを構成上の特徴とする。

【0008】 本発明の方法に供する原料は、工業的に生産されている珪酸ナトリウム溶液の  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  モル比を 1.9~3.2、より好適には 1.9~2.2 の範囲に調整したものであり、このモル比調整は例えば珪酸ナトリウム 1 号に水酸化ナトリウム水溶液を添加する方法で容易におこなうことができる。 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  のモル比を前記の範囲に調整する理由は、該モル比範囲においてイオン交換性に優れる  $\delta$  型結晶に富むジ珪酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )が効率よく生成するためである。

【0009】 なお、原料系として結晶性珪酸塩であるオルソ珪酸ナトリウムやメタ珪酸ナトリウムをシリカゲル、シリカゾル等でモル比調整したものを用いることも可比一例でシリカゲルやシリカゾルが完全に溶解せずに残留する場合があるので好ましくない。原料となる珪酸ナトリウム溶液には、必要に応じドーピング剤としてアルミニウムまたは硼素成分を酸化物形態で含有させることができる。この含有率は、固体物換算で 2~3 wt %までとすることが適切である。

【0010】 モル比調整された珪酸ナトリウム溶液は、そのまま直接に結晶化温度域に保持された加熱ゾーン中に導入する。結晶化温度域に保持された加熱ゾーンとは、珪酸ナトリウム溶液が脱水してジ珪酸ナトリウムの結晶が生成する温度範囲に設定保持された加熱帯域をいう。設定される結晶化温度は 680~830 ℃の範囲、好ましくは 700~800 ℃の限られた温度域であり、この温度範囲において高いイオン交換能を示す  $\delta$  結晶型主体の層状ジ珪酸ナトリウムに転化する。

【0011】 本発明では珪酸ナトリウム溶液を結晶化温度域の加熱ゾーンに直接導入するプロセスを探るため、結晶化温度とともに結晶化時間の調整が重要な条件要素となる。結晶化時間は、導入する加熱区域においてジ珪酸ナトリウム溶液が脱水・固化および結晶化するに要する時間であり、通常、原料となる珪酸ナトリウム溶液の濃度、導入速度、珪酸ナトリウム固体物の移動状況等によって変動する。しかし、結晶化時間は結晶が  $\delta$  型から  $\alpha$  型へ変態する段階までの短時間内に設定することが肝要で、長くても 3 時間以内、好ましくは 1 時間以内とする。

【0012】 加熱手段としては、電気炉による静的加熱

3

あるいはロータリー キルンのような動的加熱などいずれの方法を適用することもできるが、本発明の目的には後者の方法を選択することが量産的に有利である。珪酸ナトリウム溶液をロータリーキルンに直接導入する際には、導入と同時に溶液は激しく蒸発脱水し、発泡して管壁に付着する現象を起こす。このため、ロータリーキルンの付着傾向の強い管壁部位に、付着した固形物を取り除くスクリーパーを付設しておくことが望ましい態様となる。

【0013】加熱処理により固化した珪酸ナトリウムは、発泡した塊まりの状態で徐々に加熱系内を移動し、この過程で結晶化が進行する。このようにして得られる塊状の結晶性層状珪酸ナトリウムは、嵩比重の高い粉碎容易な形態を有するため、常法に従って粉碎処理をすることにより所望粒度に調整されて製品として仕上げることができる。かくして得られる本発明による結晶性層状珪酸ナトリウムは、一般式  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_y$  の組成をもつ白色粉末であり、X線回折により層状構造を呈するδ型と僅かなα型を含む結晶組織を有することが確認される。

(0014)

【作用】結晶性層状ジ珪酸ナトリウムは、結晶化温度によって種々の結晶変態をとることが知られている。すなわち、結晶性ジ珪酸ナトリウムの安定相は400℃から形成されるが、高温になるに伴って $\gamma$ 型、 $\beta$ 型、 $\alpha$ 型へと変態する。例えば、500℃付近で $\gamma$ 型になり、600℃近辺で $\beta$ 型へ、さらに720℃付近で $\alpha$ 型へと結晶変態する。これに対し、イオン交換能が最も高い $\delta$ 型結晶は結晶化温度域が $\alpha$ 型と略同一の範囲にありながら、結晶化時間が長くなると $\alpha$ 型へと結晶変態する。しかし、 $\alpha$ 型から $\delta$ 型へ変態することはない。本発明はこのような結晶変態の挙動を考慮し、 $\delta$ 型結晶成長に好適で温度勾配が少ない結晶化温度域(680~830℃)に珪酸ナトリウム溶液を直接導入し、短時間内に結晶化処理を完了させることによりイオン交換機能に優れる層状組織のジ珪酸ナトリウムを効率よく生成させることが可能となる。

【0015】そのうえ、従来技術でおこなわれていた脱水と結晶化の2工程を单一工程で同時に処理することができため、生産性を大幅に向上させることができる。さらに製品の一部を結晶化工程に還流する必要がなくなるから、還流時の焼き過ぎ現象に伴う $\alpha$ 型結晶の多量混在を回避することもできる。

{00161}

【実施例】以下、本発明に実施例を比較例と対比して説明する。

审核例1

市販の珪酸ナトリウム 1 号 ( $\text{Na}_2\text{O}:15.8\text{wt\%}$ ,  $\text{SiO}_2:32.3\text{wt\%}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  のモル比: 2.18) 204kg に液状苛性ソーダ (N

aOH:48. 7.4kgを加え、十分に攪拌してS:O:  
Na:Oモル比が2.0の珪酸ナトリウム溶液を調製した。この珪酸ナトリウム溶液を原料とし、パイプを通して内温750℃に保持されたスクレーバー付のロータリーキルンの均熱ゾーン入口に徐々に導入した。原料は内壁に接触すると同時に激しく蒸発脱水したのち発泡したが、管壁に付着した固形物はスクレーバーの作用で搔き取られ、円滑な運転により焼成処理された。約30分の平均滞留時間で焼成塊を炉出し、ついで粉碎した。

10 【0017】得られた生成物は、X線回折の結果 $\beta$ 型に少量の $\alpha$ 型が混じった結晶構造を呈するNa: Si: O<sub>3</sub>で、その粉体のCa<sup>2+</sup>イオン交換能は126mg CaO/gであった。

### 【0018】実施例2

ロータリーキルン内を 700°Cに設定保持した外は、実施例1と同一プロセスにより結晶性層状珪酸カルシウムを生成させた。生成物をX線回折したところ $\delta$ 型に少量の $\alpha$ 型が混在した結晶構造のNa: Si: O<sub>3</sub>であり、粉末のCa<sup>2+</sup>イオン交換能は105mg CaO/g であった。

20 【0019】实施例3

ニ クリ カルン石を 800°Cに設定保持しただけ 室施  
例1と同一プロセスにより結晶性層状珪酸ナトリウムを  
生成させた。生成物をX線回折したところ  $\delta$ 型に少量の  
 $\alpha$ 型が混在した結晶構造のNa<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であること  
が認められ、粉体のCa<sup>2+</sup>イオン交換能は110mg ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/g  
であった。

【0020】比較例1

ロータリーキルン内の温度を 650℃に落とし、その他の条件は実施例 1 と同じにして生成をおこなった。得られた固形物につき X 線回折したところ、比較的結晶化度の低い  $\delta$  型に少量の  $\alpha$  型が混じった結晶構造を呈する  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  であり、また粉体の  $\text{Ca}^{2+}$  イオン交換能は 60mg  $\text{Ca}/\text{g}$  であった。

[0021] 比較例2

ロータリーキルン内の温度を 800°C に上昇させ、その他の条件を実施例 1 と同じにして生成をおこなったところ、固体物の管壁融着が激しく操業が困難となった。得られた生成物は、X 線回折の結果主に  $\alpha$  型結晶で一部  $\delta$  型を含む  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  であり、粉体の  $\text{Ca}^{2+}$  イオン交換能は僅か  $10 \text{mg CaO/g}$  であった。

[0022]

【発明の効果】以上とのおり、本発明によれば特定モル比の珪酸ナトリウム溶液を直接に結晶化温度域に保持された加熱ゾーンに導入するという単純なプロセスを用いて、高いイオン交換能を示す $\delta$ 型主体の結晶性層状珪酸ナトリウムを生産性よく製造することができる。したがって、無機イオン交換体とくに合成洗剤用ビルダーとしての素材量産手段として有用である。

## フロントページの統

(72) 発明者 大矢 正吉  
東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化  
学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 村崎 和孝  
大阪府大阪市西淀川区福町3丁目2番43号  
日本化学工業株式会社西淀川工場内

(72) 発明者 関根 彰  
大阪府大阪市西淀川区福町3丁目2番43号  
日本化学工業株式会社西淀川工場内